

Title	抄録
Author(s)	
Citation	物理化学の進歩 (1934), 8(2): 31-40
Issue Date	1934-08-30
URL	http://hdl.handle.net/2433/45986
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

抄 録

1. 水溶液に於ける電離恒数の温度による変化
2. 水酸化第一水銀の沈澱現象の電気計的研究
3. 混合金属觸媒の活性度及結晶構造
4. 電子或はイオン衝撃に依て生ずる絶縁性被膜
5. 氣體吸着に伴ふ加熱金属の電氣的状態[V] 荷電速度
6. 加熱金属の電氣的状態[VI] COの燃焼に對する觸媒の作用
7. 水の分子の吸着による表面積の測定
8. 吸着力の性質について
9. 吸着パラ・ニトロ・フェノール分子の光吸収曲線並びに其の解析
10. 高壓に於ける水素のPd黒による吸着
11. 種々の觸媒に依るアセタルデヒドの熱分解
12. コレステリンゾルに依る H_2O_2 の微不均一系的分解
13. Al 及 Cd が鹽酸に溶解する場合の賦活及被毒
14. ハロゲン漂白液反應
15. 水素同位元素の鹽素に對する反應能力の比較
16. 超短音波線による酸化促進の機構
17. 爆發の時間壓力記録によつて球容器内の焰の速さ及温度配置の決定

1. 水溶液に於ける電離恒数の温度に依る変化

H. S. Harned 及 N. D. Embree, J. Am.

Chem. Soc., 56, 1050-52 (1934)

電離恒数の極大値並にその時の温度を計算から正しく求め得ると電解質を取り扱ふ上に極めて有利と思ふ。著者等は之に關する多くの實驗結果を綜合して一つの指針を此處に呈示して居る。即ち移動電池(Transference cell)の電動力から電離恒数(K)を求めると液間電動力等に依り誤差の生ずるは必然で正しい値を求める事は困難である。著者等は無移動電池(Without transference cell)を使用し電動力測定から蟻酸、醋酸、クロロ醋酸、プロピオン酸、グリシン、アラニン、 H_2SO_4 、 H_2PO_4 等のKを色々の温度(t)に就て求めた。之の結果電離恒数は温度の上昇に従ひ始め増大し極大を通り後に段々減少し行くを見た。即ち $\log K$ を t に関し圖示して見たるに一般に非常に傾向のよく一致せる曲線を得た。茲に於て $\log K - \log K_m$ を $t - \theta$ につき圖示したるに殆んど凡ての電解質は同一の曲線

となるのである。此處に於て K_m は極大の電離恒数、 θ は K_m の時の温度である。故に一定堅水溶液にては次式が一般式として與へられる。

$$\log K - \log K_m = f(t - \theta) \dots \dots \dots (1)$$

然るに $(\log K - \log K_m) - (t - \theta)$ 圖を見ると K_m 及其れより可成離れたる範圍に於ても正確に拋物線をなす事を見た。故に $f(t - \theta)$ は次の如く置く事が出来る。

$$\log K - \log K_m = -p(t - \theta)^2 \dots \dots \dots (2)$$

(2) 式から次式を得るから

$$\log K + pt^2 = \log K_m - p\theta^2 + 2p\theta t \dots \dots \dots (3)$$

$(\log K + pt^2)$ を t に関し圖示すると直線關係を得る。直線の傾斜より $2p\theta$ 、縦軸の截片より $\log K_m - p\theta^2$ が知られるから θ 及 K_m を求めることが出来る。何となれば p は一般恒数であつて $(\log K - \log K_m) - (t - \theta)$ 圖より求まるからである ($p = 5.0 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-2}$)。斯くして得たる θ 及 K_m は實測値とよく一致するを見た。

次に (1) 式は弱電解質の一般式であるから、電解反應の含熱量の變化を次の如くして求めることが出来る

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} = 2.3 \frac{\partial f(t - \theta)}{\partial T} \dots \dots \dots (5)$$

然るに (2) より

$$\Delta H = -2.3 \times 10^{-4} RT^2 (t - \theta) \dots \dots \dots (5)$$

となる。(5) 式にて 10° 、 25° 、 40°C の場合の ΔH を計算し前記から提示された値と比較して大體一致するを見た。 θ と $\ln K_m$ の間に何等一般量的關係はない。 θ の値は弱電解質である程大である。(中西)

2. 水酸化第一水銀の沈澱現象の電気計的研究

W. H. Bennett, J. Phys. Chem., 38, 573-579, (1934)

かつて Britton や Robinson は硝酸々性硝酸第一水銀溶液から苛性曹達によつて鹽基性硝酸鹽の沈澱を作り、滴定曲線を得て居る。彼等はその實驗により溶解積律は一般に鹽基性沈澱の場合には當てはまらぬと云ふ結論を得て居るので、著者はそれを吟味し、水酸化第一水銀の溶解積を決定し、併せて鹽基性沈澱物の組成を決定せんとしてこの實驗を行つたのである。

電極としては硝子電極がよく、その型は

Pt | N. HCl guinhydrone | 硝子 | 試驗溶液 |

飽和 KNO_3 溶液 | N-甘汞

である。試験液に上から 1.213N/50 の苛性曹達を落し

て行き滴定液の P_H の変化を電流計にてよみ取り、消費された苛性曹達の量に對して P_H の値を縱軸にとり滴定曲線を得る。三つの異つた濃度の試験液について試みられた。曲線から讀まれる様な沈澱に必要な苛性曹達の量と、初めにある遊離酸を中和するに要する苛性曹達の理論量との差は水酸化第一水銀の沈澱に必要な量を與へるべきである。所が實驗値と理論値の間にはかなりの差がみとめられるので、沈澱は水酸化第一水銀ではなく恐らく $3Hg_2O \cdot 2HgNO_3 \cdot xH_2O$ であらう。と云ふのは滴定前後に於ける溶液中の NO_3^- 量の差より沈澱中にある NO_3^- 量が分り更に又 H_2 の量も別に知り得るから Hg と NO_3^- との分子比は 4.1/1 と出て来る。上記分子式によればその分子比は 4/1 であつてかなりの一致を示して居る事より云へるのである。

Britton は金屬鹽溶液から色々の鹽基性鹽の沈澱を作るに必要な P_H 値はその金屬鹽に對應する水酸化物を沈澱するに要する P_H とほとんど變らぬ事を述べて居る。又一方に於て鹽基性鹽に對應する溶解積 $[Hg_2^{++}]^2 [OH^-]^2 [NO_3^-]$ は水酸化物のそれ $[Hg_2^{++}][OH^-]^2$ より不定であると云ふ事が知れてゐるから此の場合に於ける條件より $[Hg_2^{++}][OH^-]^2$ を得る事が出来る。即ち完全に沈澱した時の苛性曹達の量を滴定曲線より知れば計算により溶液中に残存する $[Hg_2^{++}]$ の量を求め得るし、又その苛性曹達の量に對應する P_H の値と $[H^+][OH^-] = 0.73 \times 10^{-14}$ ($18^\circ C$) とより $[OH^-]$ の値が與へられる。かくして $[Hg_2^{++}][OH^-]^2$ の平均値として 7.8×10^{-29} を出して居る。これは他の人々によつて得られた値とよい一致を示せる由である。

最後に著者は從來困難とされて居た硝酸第一水銀の

加水分解作用の直接決定を硝子電極を用ひてすれば平易に行ふ事が出来る」と説明して居る。(藤田)

3. 混合金屬觸媒の活性度及結晶構造

J. H. Long, J. C. W. Fawcett 及 E. Ott,
J. Am. Chem. Soc., 56, 1101-06 (1934)

固體表面に依る觸媒作用は表面原子の排列又は表面原子間の距離に何らかの重大なる關係が存在す可き筈である。不幸にして現今迄かかる問題を明確に説明する實驗的證明が無かつた。メチルアルコールの分解は酸化亜鉛-銅觸媒の結晶構造に依つて影響され一酸化炭素と酸素の反應に對する活性化熱は鎳土-第二酸化鐵觸媒結晶の格子の大きさに影響される。又觸媒の活性度は格子型及格子の大きさに關係するものであると云ふ研究もある。

著者等の研究は若し觸媒の活性度と表面原子の排列との間に何らかの關係が存在するとせば上記の如き現象が表面原子排列を實際に變へる事に依つて實驗的に觀察出来るであらうとの見地より行つたものである。著者等は鐵、ニッケル、コバルト及銅の四金屬の内二つづつの混合觸媒を同一條件で作つてその結晶構造を X 線廻折に依つて決定した。而して混合觸媒或は單一觸媒の活性度はシクロヘキサンを生成する水素とベンゼンとの反應促進の相對的影響を觀察する事に依つて決定した。實驗結果は單一金屬觸媒又は混合金屬觸媒の結晶構造及相對的の活性度に就て下表に示すが如き値を得た。表中觸媒の相對的の活性度は觸媒が 10, 50 及 90% の遷移(水素とベンゼンからシクロヘキサン)を起す温度を以つて示した。

觸 媒 組 成 %	温度(下記%の遷移を與へる)			格 子 型	格 子 恒 數 (Å)	注 意
	10%	50%	90%			
100Ni	53	66	72	f. c. c.	3.5154 ± 0.0006	活 性 b c
100Fe				b. c. c.	2.8602 ± 0.0007	
100Co		43	61	f. c. c.	3.5343 ± 0.0010	
100Cu				{h. c. p. f. c. c.	3.6059 ± 0.0005	
74.7Ni—25.3 Fe	90	108	126	f. c. c.	3.5430 ± 0.0007	活 性
49.1Ni—50.9 Fe	93	120	131	f. c. c.	3.5615 ± 0.0009	
24.1Ni—75.9 Fe	100	129	149	{f. c. c. b. c. c.	3.5837 ± 0.0009	
76.4Ni—23.6 Co	50	73	86	f. c. c.	2.8623 ± 0.0006	
54.6Ni—45.4 Co	48	69	87	f. c. c.	3.5209 ± 0.0008	
28.4Ni—71.6 Co			87	f. c. c.	3.5243 ± 0.0007	
				f. c. c.	3.5295 ± 0.0011	

71.8Ni—28.2Cu	119	148	131	f. c. c.	3.5380 ± 0.0006	
46.4Ni—53.6Cu	91	115	126	f. c. c.	3.5646 ± 0.0009	
21.0Ni—79.0Cu	90	111	126	f. c. c.	3.5951 ± 0.0008	
75.8Fe—24.2Co				b. c. c.	2.8550 ± 0.0007	d
50.0Fe—50.0Co				b. c. c.	2.8506 ± 0.0008	e
25.1Fe—74.9Co	63	80	98	{b. c. c. f. c. c.	{2.8400 ± 0.0010 3.5441 ± 0.0007	活 性

a. 鐵觸媒は凡ての條件に於て不活性であつた。b. コバルトの最密六方晶系格子からの廻折は非常に弱い爲格子恒数を正確に決定する事が出来なかつた。c. 銅觸媒は不活性。d. 觸媒は凡ての條件に於て不活性。e. 觸媒の活性度一定ならず。

上記の表を見て明かなる事は單一觸媒でも混合觸媒でも面心立方格子のものはベンゼンの水素添加反應の觸媒として活性であり一方結晶が體心立方格子を形成するものは不活性である。例へば鐵は不活性にして體心立方格子を持つて居る。又ニッケル及コバルトは活性であつて面心立方格子である。又鐵とニッケルの酸化物の混合を還元するとその混合觸媒は同様に面心立方格子であり活性である。鐵とコバルトの酸化物の混合を還元すると例へば 74.9% コバルト—25.1% 鐵では活性であつて面心立方格子の存在を示すのである。鐵—コバルトの上記以外のものは面心立方格子を持たず従つて不活性である。50% コバルト—50% 鐵の場合は觸媒の表面原子の不安定な面心立方格子排列の極僅かの存在に歸因するものであらう。かかる混合觸媒でコバルトが増加すると段々面心立方格子が増加し従つて段々活性となるのである。

要するに銅—ニッケル及ニッケル—コバルト觸媒は面心立方格子を持ち觸媒的に活性である。(川北)

4. 電子或はイオン衝撃に依て生ずる 絶縁性被膜

R. L. Stewart, Phys. Rev., 45, 488—490 (1934).

低壓容器内に於ける放電現象を取扱ふ際、往々にして、その電極金屬表面が變色を受ける事が認められる。本論文に於ては、この變色表面膜の性質を考察し、且つそれが一般真空内電氣現象に對して、重要な意味を生ずる事を指摘して居る。

約 10^{-5} mm Hg 程度の真空度に於て酸化物熱線條に依て電壓 190—210V の下に、 $1-18(\times 10^{-4})$ Amp. の電子電流を流すと白金對電極表面に絶縁性の、干渉色を示す被膜が生じた。この被膜は真空中で加熱すれば黒變

し、赤熱しても消失せぬ事、空氣中では赤熱に依て消失する事、及び從來諸家の研究結果よりの推定に依て α 粒子、放電、或は紫外線等に依て有機物の蒸氣が同體重合體を生ずる事が考へられるから、上述の被膜は、極めて微量に混在する有機物の蒸氣が電子或はイオンの衝撃を受けた電極表面上に沈積したものであると推察される。

上の被膜は電子或はイオンの衝撃を受けた部分のみに生ずる事が確かめられた。

尙この現象は水素陽極線或は中性粒子の衝撃に依ても生ずる。

又被膜の絶縁性の爲に、一旦生じた膜上に電荷の蓄積が行はれて、その結果として電子線の self deflection の生ずる事が認められる。

この被膜は干渉色を呈するに至らぬ程薄くてもその影響が相當著しく認められる。從來原因不明と考へられて來た種々の實驗上の障きは、この見えざる被膜に起因する事多かる可しと考へられる。

例へば、螢光板の輝光性が永久疲勞狀態に陥つたり、電極板の接觸電位が突然變つたりする事、或は、從來陰極、又は陽極或は器壁の状態變化に歸せられた “pseudo high vacuum” なる現象、或は電子衝撃に依て光電子放射能が減殺され、それが熱處理に依て恢復する事など皆上述の絶縁性被膜に依るものと考へられる。

特に “magnetic spectrograph” に於て、pseudo photographic effect なる現象などは、現像前にスペクトル線を生じたり、金屬や硝子面上にさへその線を出させたり熱處理で除去出來る事などから、これも上の被膜に起因するものと考へられる。

この被膜が場合に依つては變色現象を伴はぬ事及びその影響が不規則である事から、種々の實驗上不慮の誤謬を惹起する恐れある事は注意すべき點である。

(後藤)

5. 氣體吸着に伴ふ加熱金屬の電氣的狀態

【V】荷電速度

J. C. Stimson, Proc. Roy. Soc., 144, 307-20 (1934)

Stimson 及 Finch 等は、先年來加熱金屬の真空中或は種々の氣體中に於ける荷電狀態の變化を研究して、その平衡狀態に於ける電位がその金屬或は氣體に依て夫々特有な値を示す事を發見した。

本報に於ては、更に進んで、上述の平衡狀態に達した荷電金屬を一旦地絡して、零電位としたものが、再び元の狀態に達する速度に就て報告して居る。

金屬の荷電狀態の變化即ち金屬を通して流れる電流の強さは次の形で與へられる。

$$i = C \frac{dv}{dt}$$

但し C は測定系の電氣容量、 dv は dt 時間内に起る電位の變化である。而して實驗結果に依れば i は其時の電位 v に比例して變化する即ち

$$i = i_0 - av$$

茲に i_0 は最初の電流の強さ、 a は恒數である。從て上の兩式から

$$v = V(1 - e^{-at/V}) \quad (V: \text{平衡狀態に於ける電位})$$

尚 i_0 と溫度との關係を實驗的に求めて

$$\log i_0 = \log a - b/T \quad (a, b \text{ は恒數})$$

なる結果を得た。

一般に金屬を真空中で加熱した場合には、金屬の正イオンが放出され、氣體の存在する時は、氣體原子或は分子が正イオンとなる事が認められる。但し酸素の場合には負イオンを生ずる。斯かる現象は、吸着された氣體分子が分析され、且つ分解されて吸着イオンの狀態となり、その内表面を離れるに充分な熱エネルギーを受けたものがイオンとして放出されるものと考えられる。其イオンの正負は吸着された分析分子の配列方向に關係があるものであらうと想像される。(後藤)

6. 加熱金屬の電氣的狀態【VI】CO の燃焼に對する Au の觸媒作用

G. I. Finch 及 H. R. Bradford, Proc. Roy. Soc., 144, 320-339 (1934).

前報に報告された様な金屬の荷電狀態とその金屬の觸媒作用との間の關係を研究する爲に、CO と O_2 との間の反應に對する Au の觸媒作用と、その時相伴つて起る Au の荷電狀態の變化を觀察した。反應速度は觸媒面上を繰返へし循環せしめられた反應氣體の壓力

の變化から求められ、この反應が CO に關して一次的に進行する事が認められた。且つこの時の電位の時間的變化は前報の (A) 式に相當する。

$$v = A(1 - e^{-kt})$$

に依て與へられる。茲に P は一定溫度に於て恒數となり、測定系の容量を C とする時、 PC は表面の荷電速度の尺度となる。

この PC と反應速度恒數 k との間の關係を實驗的に求めて次の如き結論を得た。

1) 水分を含む試料に於ては乾燥された場合に比して、 k も PC も大となる。

2) 上の差異は溫度の上昇と共に消滅する。

3) PC 對壓力、及び k 對壓力の關係は互に相似形となる。

要するに Au の觸媒能とその電氣的狀態との間に相當の平衡關係が認められた。(後藤)

7. 水の分子の吸着による表面積の測定

J. H. de Boer 及 C. J. Dippel, Z. physik.

Chem. [B], 25, 399-410 (1934).

固體表面積の決定は重要な問題であると共に又極めて困難なる問題である。其測定法の一つとして、他物質を其表面に吸着せしめ、其物質が單分子層をなすものとして計算する方法がある。併し乍ら此方法に於て弱い物理的吸着をなす場合或は多分子層を形成する可能性のある場合には緊密なる單分子層を假定する事は困難である。

著者は弗化カルシウムに對する水の吸着を先づ研究した。此場合水は極めて強い化學的吸着をなし、緊密なる單分子層を形成する事は勿論、此單分子層の外に吸着せる水は高度の真空中に於て五酸化燐に吸収せしめて除き得る事を知つた。

此單分子層に吸着せる水の量は通常の方法で決定する事は困難であるがセシウム蒸氣を作用せしめて生成せる水素の量より求めるか或は生成せる酸化セシウムを滴定して求める事が出来る。

水の分子が結晶表面に露れてゐる弗素イオンに結合してゐる事は、之を 400°C 以上に加熱すれば弗化水素として脱着される事から推定される。1個の弗素イオンに1個の水の分子が吸着されるものと考え、弗素イオンの斷面積を 12.9 \AA^2 として表面に存在する全弗素イオンの表面積が計算出来る。斯くして真空中に昇華して作つた弗化カルシウムの比表面は $240 \text{ m}^2/\text{g}$ 、各結晶

片は平均 8~10分子の厚さであると計算された。

尙弗化カルシウム表面の弗素イオンは、(1) 1個の弗素イオンに對して1個の水の分子、(2) 1個の弗素イオンに對して1個の水素原子、(3) 2個の弗素イオンに對して1個の酸素分子、(4) 2個の弗素イオンに對して1個のオルソニトロフェノール分子、(5) 4個の弗素イオンに對して1個のパラニトロフェノール分子が吸着される事を實驗によつて確めた。(窪川)

8. 吸着力の性質について

J. H. de Boer J. E. H. Custer. Z. physik.
Chem. B, 25, 225-237 (1934).

(1) 炭素による吸着に於ける van der Waals 吸着力

Polanyi 及 London に依り提出されたる Waal、吸着エネルギー式： $\psi_{\text{ads}} = \int \frac{c}{R^6} N dV = -\frac{N\pi c}{6} \frac{1}{d^3} (R_1)$ ；吸着分子と各吸着剤原子との距離、N；単位容積内にある吸着剤の原子数、 ψ 、吸着分子と吸着剤原子との最短距離)は實測値より10倍も小なる價の吸着熱を與へるのであるが、表面に細隙、凹所等が存在するとすれば He, N₂, A, CO, CH₄ 及 CO₂ 等の吸着につき略々實測値に等しき値を與へることを數學的に示して居る。

(2) イオンよりなる結晶表面に於ける吸着

此の例として NaCl 表面に於ける C₆H₅OH の吸着の場合を取扱つて居る。此の場合 OH 基が双極子を有することにより其の吸着の状態は C₆H₅ 基のそれと相違すると考へ次の如く吸着エネルギーを計算して居る。

(A) OH 基の吸着 (i) 靜電的吸着、今 OH 基の双極子能率 $\mu=1.7 \cdot 10^{-18}$ e.s.u. が O 原子の中心に存在するものとし(實際には周邊に存在し、爲めに双極結合エネルギーは中心にある時より大となるものである)、此れが Cl⁻ オインの上に 3.2Å なる距離に於て吸着するものとして其の結合のエネルギー ψ_{μ} を $\psi_{\mu} = -F\mu$ ($F: 3.2 \text{ Å}$ に於ける NaCl の電場の強さ)にて求むれば 2.36 kcal/mol を得る。更に此の場合斥力に對する補正を行へば此の値は 1.2 kcal/mol となる。

(ii) van der Waals 吸着 OH 基が van der Waals 力によつて吸着するとすれば吸着エネルギーは $\psi_w = 0.43 \text{ kcal/mol}$ となり更に斥力による補正を加ふれば 0.2 kcal/mol となる。

(i.i) 靜電場に於ける分極作用に依る吸着 此の場合

に於ける吸着エネルギー ψ_{α} は $\psi_{\alpha} = -\frac{F^2 \alpha}{2} = 0.065 \text{ kcal/mol}$ ($\alpha: \text{OH}$ の分極能)にて與へられ、斥力に依る補正をすれば此れは更に 0.032 kcal/mol となる。又此の三者のエネルギー中 ψ_{μ} が最も大なるが故に OH 基が NaCl 表面に定方向的に吸着するものとして居る。

(B) C₆H₅ 基の吸着 C₆H₅ 基は双極子能率を有せざるが故に此れが吸着は van der Waals 吸着であるとする事が出来る。此の場合ベンゼン核の表面が NaCl の表面に平行に吸着するものとし、其の平均距離を再び 3.2Å とすれば $\psi'_w = 3.4 \text{ kcal/mol}$ となり斥力の補正をすれば 1.5 kcal/mol となる。

故に此の場合の計算の結果を綜合すると OH 基の吸着エネルギーは $\psi_{\mu} + \psi_w + \psi_{\alpha} = 0.5 \text{ kcal}$ となれども次項に於て述べる表面の不均一性の影響及双極能率が周邊にあるとすれば此の値は實際に於て此れよりも大となるであらふ。故に OH 基は少くとも 1.5 kcal/mol より大なるエネルギーにて吸着し C₆H₅ 基は 1.5 kcal/mol なるエネルギーで吸着するとして居る。

(3) 靜電氣的吸着力及 Van der Waals 吸着力の性質の比較

(i) 及 (iii) を一緒にして靜電的吸着力とすれば van der Waals 吸着力との間に次の如き性質の相違のあることを指摘して居る。

	van der Waals 吸着	靜電的吸着
(a)	細隙内凹所等に於てエネルギー最大	結晶尖端稜等に於てエネルギー最大
(b)	吸着分子は elementary space の中央に吸着す	吸着分子はイオンの上に吸着す
(c)	吸着分子は相引く	吸着分子は一般に相反し

(李)

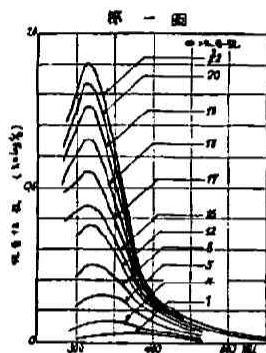
9. 吸着パラニトロフェノール分子の光吸収曲線並に其の解析

J. H. de Boer 及 J. F. H. Custers, Z. physik.
Chem. B, 25, 238-250 (1934).

一般に吸着分子の吸着後の吸収スペクトルは吸着前のそれに比して或る種の偏移を受けるのである。著者等は CaF₂ に p-NO₂C₆H₄OH 分子が吸着される場合吸着後に於て赤の方へ偏移することを認めた。本研究の目的は此の吸収曲線を解析し、p-NO₂C₆H₄OH 分子の吸着状態を研究せんとするにある。

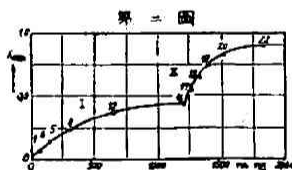
實驗方法 CaF_2 にて塗布せる纖維を真空後に於て電氣的に熱する事により硝子壁(紫外線可通)に CaF_2 を昇華せしめ、此れに $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 蒸氣を吸着させて其の光吸収能を計るのである。吸収恒数 K は $K \log a/b$ にて計算する。此處に a は吸着前の透明度 I/I_0 であつて b は吸着後のそれである。

實驗結果 吸収恒数と波長との關係を圖示すれば第一圖の如くなる。此處



に於て吸着温度は全部 21.3°C にして曲線1より16迄は p -ニトロ、フェノール含有管を 0° にして測定したるもの17より22迄は室温より 1.5°C 低い温度に保つて測定したるものである。此の圖により吸収

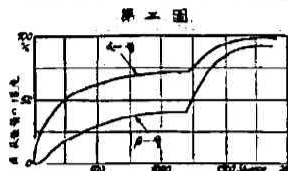
極大は吸着濃度の大きなるに従つて短波長の方へずれるけれども、曲線12より22迄は殆んど一定であつて、純 p -ニトロフェノール吸収波長 313μ と殆んど一致する事が解る。今吸着に要する時間と K_{max} とを圖示すると第二圖の如



くなり此處に二つの吸着曲線(吸着曲線 I; 1-16, 吸着曲線 II; 16-22)の存在する。ことを見る。曲線 I は吸着分子が光學的に變化された状態のものに關するものであつて、曲 II 線は殆んど變化されて居ない分子に相當するものであることも上述の事より大體想像出来る。

吸収曲線の解析 此れが爲めに純 p -ニトロフェノールの吸収曲線を實驗的に求めた。而して曲線 I は光學的に變化されたる分子(α)のみよりなると假定し、 400μ に於て純 p -ニトロ、フェノールは殆んど吸収能なしと云ふ實驗事實とより、曲線 (22) に於ける β 分子による吸収曲線と β 分子(光學的に變化されて居ない分子)に依るそれとを求めた。同様にして其の他の曲線につき α 吸収曲線と β 吸収曲線とを求め其の極大點を時間に對して作圖すると第二圖に對應する α 及 β 吸着曲線を得る。別の實驗に依つて第二圖の吸着曲線 I 及 II の平衡状態に對應する吸着量が知れて居るから、簡單なる數學式に依つて平衡 I 及 II に於ける α 及 β 分子の % を求めることが出来る。平衡 I; α 63% β 37

%, 平衡 II α 51.5% β 48.5% であつた。此の條件より吸収恒数一時間に關する α 及 β 分子の吸着曲線を吸着濃度(%)—時間の曲線に直すことが出来る。第三



圖がそれである。此圖より吸着の最初に於ては α 吸着が大となり此れが平衡に達したる後に於て初めて β 吸着が急に起ることが解る。

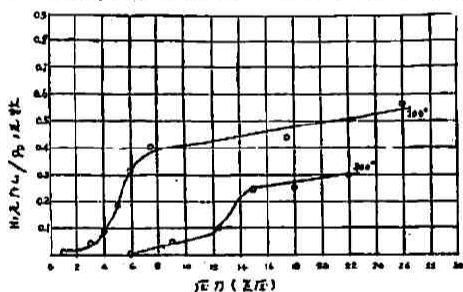
以上の實驗事實より α 吸着は OH 基が其の双極子により CaF_2 の F イオンに吸着することにより、 H^+ の電離に類する現象が起つて居ると考へられる。實際に於て p -ニトロ、フェノールの電離は 310μ より 400μ へ吸収帶の偏移を起すのであるが、吾人の場合には 310μ より 365μ に偏移することより以上の假定は可能であることが解る。又 β 吸着は第三圖の實驗結果及其他より α 吸着分子の上に van der Waals 力により、更に第二の吸着層が出来ることに依りて生ずるものとす 事が出来る。(李)

10. 高壓に於ける水素のパラジウム 黒による吸着

V. Ipatieff, Jr. 及 W. C. Tronow, J. Phys. Chem., 38, 623-633 (1934).

Pd-H_2 系の研究は多くの人々によつて行はれて居るが實際に高壓の下で研究せる人は少ない。古くは Dewar が H_2 を吸着しない臨界温度が存在するや否やを見る爲に行つた研究が有る。Mond, Ramsay, Shield, は室温にては 4.6 気壓迄は壓力の増加は H_2 の吸着量に影響しない事を指摘してゐる。最近の Holt Sieverts, Firth, McBain, Müller, Schwabe 等の研究結果から總ての白金屬金屬は H_2 を一次的に吸着し、少くとも Pd の場合には固溶體が作られ、化學組成の一定せる化合物は出来ないと云ふ結果になる。然し乍ら、Pd の場合には H_2 が直接溶解すると考へられるから Pd の吸着量は壓力に關係せねばならぬ。von Samson-Himmelstern は Höltschma, Roseboom の實驗値を再計算する事に依り次式を提出した。 $x = a \log p + b$ 但し x は H_2 の溶解せる濃度、 P は壓力 a 及 b は恒數。次に von Samson-Himmelstern は又電解的に 1000 気壓の下に於て Pd に H_2 を飽和せしめた結果 1000 気壓と 1 気壓の時と吸着量には殆ど差がないと云ふ結果を得た。著者は普通の Ipatieff の Bomb の小型の非常に簡單な装

置を用ひてゐる。之のは Bomb は 0.1 気壓迄正確に讀める指針がついてゐて、豫め Pd を詰めた硝子の閉管と水素を入れ之の閉管を破壊する事に依り測定を開始するのである。最初は早く二三時間後に平衡に達す。併し低壓の場合は更に時間がかかる。1 気壓以上では H_2 の溶解度は極徐々に増加するのみにして、150° に於て 27 気壓の溶解度は一気壓に於ける 1.34 倍にすぎぬ。著者は温度 15°, 25°, 100°, 150°, 200°, 300°C, 壓力 1-27 気壓に於て實驗を行つてゐる。實驗結果を概括するに壓力 0.5-25 気壓、温度 25°, 100°, 及 150° に於ける各々の等温曲線は何れもの 1-2 気壓附近に於て急激なる上昇を示してゐる。かかる結果は Høitsem の結果と良く一致してゐる。著者は之の溶解度曲線に於ける急激なる變化を説明するに、Pd と H_2 の間の化合物生成が或は容易に混合し得ざる固溶體の生成に歸因するものであると考へてゐるが本論文では著者は何れなるやを明確に證明する事は出来ないと云つてゐる。200° 及 300°C に於ける實驗結果の等温曲線は下圖に示すが如く、最初急激なる上昇は減少して來てゐる。著者は



かゝる高温に於ける結果より Pd に対する H_2 の溶解度曲線は一層高温にする事により全く直線に變ずるものであらうと考へてゐる。而してかゝる現象は瓦斯の臨界温度を考察する事により説明し得るであらうと考へてゐる。(辰巳)

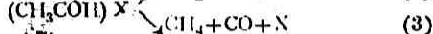
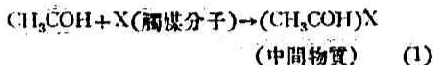
11. 種々の觸媒に依るアセタルデヒドの熱分解

H. Fromherz, Z. physik. Chem. [19],

25, 301-18 (1934).

Hinshelwood 等は前に I_2 を觸媒として此の反應 ($CH_3COH \rightarrow CH_4 + CO$) を研究したが、著者は更に NH_3 , ピリジン, CN , HCN , SO_2 , H_2S , HCl , Br_2 を用ひて研究を行つた處、 NH_3 , ピリジン, CN , HCN , SO_2 には觸媒能力無く、 Br_2 , HCl , H_2S は觸媒作用を

呈した。そこで此の三觸媒に就て、觸媒の濃度、アセタルデヒドの濃度及び反應の温度と反應速度との關係を調べた。その結果はいづれの場合も反應速度は觸媒の濃度に正比例し、反應の次数はアセタルデヒドに關して大體 HCl の時は一次、 H_2S の時は二次、 Br_2 の時はその中間にある。又活性化熱は HCl , H_2S , Br_2 に対して夫々 43.10, 42.15, 24.5 kcal. となつた。以上の結果から反應の機構を考察すると、



とする事が出来る。(3) は中間物質の一分子分解であるが、(2) は中間物質と CH_3COH 又は X との衝突に依る二分子反應である。(1), (2), (3) の關係から導いた反應速度式に於て中間物質と X との衝突に依る(2)の反應は非常に稀であると假定すれば上記の實驗結果をすべて巧に説明する事が出来る。併し Br_2 と H_2S の場合には尙他の不明原因に基く異狀性が認められる。最後に觸媒能力を有するものと然らざるものとを比較してみると、低温に於て CH_3COH と反應し得るものが此の場合觸媒能力を持たない事がわかる。これに對して觸媒能力を有するものは大體に於て分極し易い物質である點に於て共通してゐる。(外山)

12. コレステリンゾルに依る過酸化水素の

微不均一系的分解

I. Remesow, Ber. Dtsch. Chem. Ges.,

67, 134-140 (1934).

コレステリンゾルは恰も膠質白金が行ふのと同様に過酸化水素を接觸的に分解せしめる。此反應に於てコレステリン自身が酸化を受けず、從つて純觸媒反應なる事を先づ確めた。コレステリン類似のリポイド、例へばコレステリンエステル或はレチチンの如きものは殆んど觸媒能を有せず、又コレステリンも分子狀に分散せるものは過酸化水素を分解せしめなかつた。

コレステリンゾルの粒子は 0.4-1.6 μ の間では微細なる程、又濃度高き程よく過酸化水素を分解せしめた。又 P_{H_2} が 6.4-8.04 の間で最大反應速度を示した。

反應速度は過酸化水素がコレステリンの表面に中強度に吸着されるものとして導いた次式によつて表はされた。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/n}$$

コレステリンゾルは一般の觸媒と同様に、水銀並びに水銀鹽素によつて毒作用を受けるが、シアンには毒されなかつた。(荻野)

13. Al 及 Cd が鹽酸に溶解する場合の賦活及被毒

K. Jablczynski 及 T. Pierzchalski; Z. anorg. Chem., 217, 298-304 (1934).

Al 及 Cd が鹽酸に溶解する場合その反應速度は KCNS, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2S , CS_2 , KCN, KCl, K_2SO_4 , AlCl_3 , FeCl_3 等の添加に依りて加速或は抑制せられる。其の賦活度及賦毒度は反應速度の増加及減少の%で示される。本研究の目的は上記添加物質の賦活度及賦毒度を測定し、Al が HCl 中に溶解する時の機構を窺はんとするにある。實驗裝置は HCl 中に Mg, Zn, Cd の溶解の研究の時のものを使用した。試料は最も純粋なものを使用し、之を一定の面積に切り、良く磨いて 1.4N の HCl 中に約半時間放置し、潜伏期が過ぎたる後水で洗つて反應フラスコに入れる。溶解酸は 1.4N の HCl 400cc を用ひ水素瓦斯の發生規則的になりたる後添加物質の溶液 2-4cc を毛細管を通して添加するのである。斯くして得たる結果を表示すると次の様である。

添加溶液	Al	Cd
KCNS	濃度小なる時…被毒 濃度大なる時…賦活	濃度小なる時…賦活 濃度大なる時…被毒
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	被毒	賦活
KCN	被毒	影響無し
I_2	被毒	被毒
H_2S	賦活	
CS_2	賦活	
KCl	賦活	
K_2SO_4		
AlCl_3		
FeCl_3		
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	影響無し	

Al が濃度小なる KCNS に依り被毒せられ濃度大なる KCNS に依り賦活せられると言ふことは Al が HCl に溶解せられる場合に 1 價、2 價、3 價と 3 階段的に起り 1 價は KCNS に依り被毒せられ後二者は賦活せられる。稀薄な KCNS では前者が選ばれ濃厚 KCNS では後者が選ばれる故に被毒の最高がある譯である。Cd の

場合も同様に説明することが出来る。

結論として金屬の溶解現象は溶解せる物質の固相への擴散又は其の逆の方向の擴散等物理的現象に依つて影響されるのみならず又金屬表面及溶液中に於て起る特有の化學反應と密接な關係があると言つて居る。

(清田)

14. ハロゲン漂白液反應

A. Skrabal; Z. Elektrochem., 40, 232-46 (1934)

ハロゲン漂白液に於ける酸化作用の結果はハロゲンの種々な存在状態 X_2 , X_2' 及次亜ハロゲン酸鹽 HXO よりハロゲン化物とハロゲン酸鹽を生ず。著者は永らく研究の結果此の反應はハロゲン化物とハロゲン酸鹽より漂白ハロゲンの生ずる逆反應の動力學と密接な關係にある事より、斯かる分野に得られた新らしき結果と不安定化合物の存在する反應の理論より本反應及逆反應を検討し一般反應機構を論究してゐる。實驗結果に依ると 12 の反應経路に相當する 12 の速度式が見出され之等は夫々同時に成立し(副反應及逆反應)相互に多少の影響を與へる。従つて此等 12 の速度式及速度恒數平衡恒數より Cl_2 , Br_2 , I_2 に對する一般反應様式が考へられる。以下掲げる一般反應様式は全部一次又は二次の部分反應より成立してゐる。

次亜ハロゲン酸鹽が HXO として存在する酸性溶液に於てはハロゲン酸鹽の生成は (i) $\text{HXO} + \text{HXO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X}_2\text{O}_3$ (緩) (ii) $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{HX} + \text{HXO}_2$ ($\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}'$, $\text{HXO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{XO}_2'$) ……(I) 茲に \rightleftharpoons は瞬間的平衡を示す。之に類似して次亜ハロゲン酸鹽が XO' として存在するアルカリ性溶液の場合は (i) $\text{XO}' + \text{XO}_2' \rightleftharpoons \text{X}_2\text{O}_3''$, (ii) $\text{X}_2\text{O}_3'' \rightleftharpoons \text{X}' + \text{XO}_2'$ ……(II) で (i) $2\text{XO}' \rightleftharpoons \text{X}_2\text{O}_2''$ (測定可), (ii) $\text{X}_2\text{O}_2'' \rightleftharpoons \text{X}' + \text{XO}_2'$ ……(III) により (II) の XO_2' が生成される。之に對して (I) (i) の HXO_2 の生成は (i) $\text{HXO} + \text{HX} \rightleftharpoons \text{X}_2 + \text{H}_2\text{O}$, (ii) $\text{HXO} + \text{X}_2 \rightleftharpoons \text{HX}_2\text{O}$, (iii) $\text{HX}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X}_2\text{O}_2$, (iv) $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HX} + \text{H}_2\text{X}_2\text{O}_2$ (測定可), (v) $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HX} + \text{HXO}_2$ ……(IV) 扱ハロゲン酸鹽生成の速度は (I), (IV) による場合が最大で反應混合物の酸性度が更に増すと反應は他の経路を経て遅くなる。此の場合 (VI) より生じた HXO_2 は更に (i) $\text{HXO}_2 + \text{X}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{XO}_2'$, (ii) $\text{X}_2\text{O}_2' \rightleftharpoons \text{X}' + \text{X}_2\text{O}_2$ (測定可), (iii) $\text{X}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X}_2\text{O}_2$ ……(V) となり $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_2$ は (I) により分解する。尙此の際 X_2 が多量にあると反應は (V) より分岐して (i) $\text{X}_2\text{O}_2' + \text{X}_2 \rightleftharpoons \text{X}_4\text{O}_2 + \text{X}'$ (測定可), (ii) $\text{X}_4\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{X}_2\text{O}_2 + \text{X}_2$, (iii) X_2O_2

+H₂O \rightleftharpoons H₂N₂O₃.....(VI) 生じた H₂N₂O₃ は (I) より分解する。

以上測定可能な反応に就て調べると HNO+HN \rightleftharpoons H₂O+N₂; HNO \rightleftharpoons H+N(O'); HN \rightleftharpoons H+N'; N₂+N' \rightleftharpoons N₃' は夫々比較的急速な平衡にて漂白ハロゲンの種々な存在形態 NO', HNO, N₂, N₃' は互に平衡的關係にある。以上6種の反応経路は之等異なる形態のハロゲンよりハロゲン酸窒の生成を示し又各反応が夫々可逆的であるから此の反応経路は同時にハロゲン酸窒より漂白ハロゲン生成の逆反応の経路をも示す。(松山)

15. 水素同位元素の酸素に対する反応能力の比較

G. K. Rollefson, J. Chem. Phys., 2.

144-145 (1934).

H₂, Cl₂ 及び CO の混合瓦斯に光を當てると HCl と COCl₂ が出来る。この時の H₂ 及び CO の減少量を夫々 ΔH_2 及び ΔCO で表はし混合瓦斯中の分圧を夫々 (H₂) 及び (CO) で表はせば次の如き關係がある事は實驗によつて確められた。即ち $\frac{(\Delta H_2 + \Delta CO)}{\Delta H_2} = 1 + k \frac{(CO)}{(H_2)}$ ここに k は活性酸素と CO の反応の速度恒数と活性酸素と H₂ の反応の速度恒数との比であつて左邊が 2 になる時を選べば明に $k = \frac{(H_2)}{(CO)}$ である。今左邊が 2 になる時の $\frac{(CO)}{(H_2)}$ の値と H₂ の代りに H₂ を用ひ同じく左邊が 2 になる時の $\frac{(CO)}{(H_2)}$ の値を比較すれば Cl₂ に対する H₂ と H₂ の反応能力の比がわかる。この方法は不純物の影響を受けない利點がある。今 0°C 及び 32°C に於ける上述の $\frac{(CO)}{(H_2)} = k_1$ 及び $\frac{(CO)}{(H_2)} = k_2$ の値を示せば次表の如くなり軽い水素の方が遙に反応し易い事がわかる。

温度	H ₂ k ₁	H ₂ k ₂	$\frac{k_1}{k_2}$
0°C	3.7	0.275	13.4
32°C	16.6	1.70	9.75

扱て Arrhenius の方程式を用ふれば $\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{S_1}{S_2} \right) \times e^{-(Q_1 - Q_2)/RT}$ と書く事が出来る。上表に示す如く二つの温度に於ける $\frac{k_1}{k_2}$ がわかつてゐるから S₁/S₂ 及び Q₁-Q₂ を計算する事が出来る。かくして Q₁-Q₂ = -1630 cal. 及び S₁/S₂ = 0.66 を得る。もし水素同位元素が互に等しい衝突直徑及び steric factors を持つてゐるものとすれば S₁/S₂ は $\sqrt{2}$ となる筈であり實測値

の 0.66 との間少しの開きがあるが之は實驗誤差の範囲内にある。結局著者は H₂ よりも H₂ の方が酸素と反応し易い事實をその活性化熱が少し小さい事に歸してゐる。(田村)

16. 超短音波線による酸化促進の機構

S. C. Lin 及 H. Wu, J. Am. Chem. Soc.,

56, 1005-7 (1934).

最近 Smitt, Johnson 及び Olson 氏等が超短音波線を應用して、化學反應に酸化を促進する事實を發見した。しかし之れが機構に關しては未だ不明である。著者は此の點に着眼して、該酸化機構を明かにせんとして本研究を企圖せるものである。

此の方法としては超短音波線の發生器として、水晶發振器を用ひ、之れが其の振動數として、 1.4×10^{10} times/sec. に調節した。而して此の發振裝置中に小さな薄型の直徑約 15mm の試験管を取付けた。其の取付けは、特に振動透電、急激振動、空虛發生等に對し、又振動自體に關しては、振動の一定、波型、等に充分なる注意をなした。

試料としては 7cc. H₂O + 1cc. 1% 澱粉 + 1cc. 1% KJ 混合物を用ひ、その酸化に伴ふ、遊離沃度の量を以つて、之れが進行の程度を見た。

併て實驗に於いては先づ反應系が完全なる眞空となれば、該系に超短音波線を投射しても、沃度の發生を認めることを得ないが、之れに空氣を入れば、沃度の遊離は充分に認められる。かくて此の種の研究の結果、之れが酸化作用は該線の單獨では何等の効果を呈せず、酸素の存在を必要とし、しかもその酸素が空虛 (Kanitaton) の表面に於いて特に大なる効果を呈することが實證された。此の實驗に於いて、活性化酸素が H₂O と作用して、H₂O₂ 又は O₃ を作り、之等の酸化作用も、超短音波線の曝射の下に於いて、活性化酸素と同様の効果あることをも認めた。

乍併、かかる場合に於いて、該反應系から該線を除くする時は、其の酸化作用の停止せらるることを認めた。此の時停止前活性化してゐた、酸素は直ちに遊離沃度を酸化して、沃度化物となし、又、H₂O とも作用して、H₂O₂ を作りて、再び曝射前の不活性狀態に復歸するといふにあり。(N.H.)

17. 爆発の時間壓力記錄に依つて球容器内の 焰の速さ及温度配置の決定

B. Lewis 及 G. von Elbe, J. Chem. Phys.,
2, 283-290 (1934).

此の報告の目的は普通の瓦斯爆発に於ける時間壓力記錄を解析する事に依つて焰の速さ温度の配置等を知らうとする事である。

實驗の實例は球形容器内にオゾンと酸素を入れ此球容器の中心で電氣火花で爆発を起させ球容器の一部に取附けられた壓力計で測定して居るのである。爆発が始まると焰は球の中心から球形を爲して進行すると考へられる。この例では爆発がおこると中心の部はまだ爆発してない部分を壓縮する。この仕事は最初の温度より高い温度にする。燃えた部分は仕事しただけの温度のエネルギーを失ふ。焰が進むにつれて爆発した部分も未だ爆発せぬ部分をも壓縮し温度は兩方共増加する。

焰の速さの決定は焰が中心から球狀を爲して進行すると考へる事よりある時間内では焰の進んだ部分は球狀殻を爲すこの時間が單位時間ならばこの球狀殻は單位時間に爆発した瓦斯の量で、この殻の厚さが焰の進行する速さである。此殻の厚さはその中に含まれる瓦斯の量、その時の壓力、中心からの半徑、及其時の温度が分つた時始めて計算出来る。

先づ爆発が起つてある時間の後壓力が P になつた時燃えた瓦斯の量とその時の壓力即 P との關係を知らねばならぬ。之には Mache の式(燃えた直後の温度が斷熱壓縮より知られる)と斷熱壓縮の關係より一つの式を得る。之は燃えた量を最初の狀態の容積に換算したものとの全容積との比が瓦斯恒數 R 、最初の温度 T_1 、爆発中壓力が P になつた時のまだ爆発せぬ部分の温度 T_u 、爆発完了後の壓力 P 、最初の壓力 P_1 、爆発した部分の恒容、恒壓比熱の比 γ_u 、爆発せぬ部分のそれ γ_u 及ある常數 K に依て表されて居る。之より最初に述べた焰は中心から球狀に進む事を考へて容積の比を中心からの半徑の比に直し、燃えたが爲に膨脹するといふ事を斷熱して球狀殻の厚さを求めるのである。

次にオゾンに就て此計算より出た實例が舉げられて居る。又爆発の時間が 10^{-3} 秒かかつて居るがその時間の十分の一の時の焰の進行狀態を掲げた圖が書かれて居る。

又此に次で Mache が爆発完了後球容器内の温度勾配について表した式により此實驗について上の爆発波進行狀態の圖と同様に温度勾配が圖に表されて居る。

此結果は焰の速さは中心より外側に向ふにしたがつて速い。温度勾配は中心の方程高く外に向つて低くなつて居る。(常盤)